



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.10.75 (P. 183715)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C07F 9/40

Twórcy wynalazku: Alina Kowalska-Kiedik, Henryk Żołna, Kazimierz Poreda, Grażyna Terelak, Marian Sosnowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania związków fosforoorganicznych nadających tkaninom własności ognioodporne

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania na bazie halogenków fosforu, alkoholi alifatycznych i paraformaldehydu związków fosforoorganicznych, nadających tkaninom własności ognioodporne.

Estry alkilowe kwasu hydroksymetanofosfonowego znalazły zastosowanie jako substancje zmniejszające palność tkanin, tworzyw sztucznych. Znane są różne sposoby wytwarzania tych estrów. Jeden z nich polega na reakcji paraformaldehydu z fosforynem dwuetylowym w środowisku bezwodnego eteru dwuetylowego w obecności metalicznego sodu. Reakcja przebiega z 65% wydajnością, stosowanie tej metody na skalę techniczną jest bardzo niebezpieczne i kłopotliwe ze względu na stosowanie bezwodnego eteru dwuetylowego, oraz na silnie egzotermiczny przebieg reakcji. Inny znany sposób polega na ogrzewaniu w temperaturze 100–130°C w czasie 6 godzin mieszaniny paraformaldehydu, fosforynu dwuetylowego i trójetyloaminy stosowanej w roli katalizatora. Niedogodnością tego sposobu jest jego niska wydajność.

Z polskiego opisu patentowego nr 85478 znany jest sposób wytwarzania estru dwuetylowego kwasu hydroksymetanofosfonowego z fosforynu dwuetylowego i paraformaldehydu w roztworze bezwodnego etanolu w obecności trójetyloaminy lub N-metylomorfoliny jako katalizatora użytego w ilości 0,905–1 mola na 1 mol fosforynu dwuetylowego i 1,06 mola paraformaldehydu. Sposób ten eliminuje stosowanie bezwodnego eteru dwuetylowego

2

wprowadzając w jego miejsce absolutnie czysty etanol, eliminuje też stosowanie metalicznego sodu. Nie mniej jednak sposób nie jest pozbawiony niedogodności utrudniających jego przemysłowe stosowanie. Do najistotniejszych mankamentów tej metody zaliczyć trzeba stosowanie czystego, świeżo destylowanego fosforynu dwuetylowego, dużych ilości metanolu, do wydestylowania, którego potrzeba próżni 12–15 mm Hg, destylację produktu w temperaturze poniżej 120°C i przy próżni 0,2 mm Hg.

Ponadto w procesie wytwarzania estru opisanym sposobem powstaje duża ilość produktów ubocznych (wydestylowany etanol, pozostałości podestylacyjne).

Dużym mankamentem znanych metod wytwarzania estrów alkilowych kwasu hydroksymetanofosfonowego jest konieczność stosowania czystego a nawet świeżo destylowanego fosforynu dwuetylowego. Konieczność ta wynika ze sposobów wytwarzania estrów oraz z ich niskiej trwałości.

Sposoby wytwarzania fosforynów dwualkilowych opisane zostały na przykład w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 2570512, 2582817 oraz 2631161. Otrzymuje się je w wyniku reakcji trójhalegenku fosforu z alkoholami alifatycznymi o długości łańcucha C₁–C₆. Procesy te prowadzone są w rozpuszczalnikach o niskiej temperaturze wrzenia na przykład w eterze. Mieszaninę porę akcyjną przedmucha się suchym gazem dla od-

pedzenia chlorowodoru, a następnie jego resztki neutralizuje amoniakiem i oczyszcza powstały fosforin dwualkilowy przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Z publikacji J. Remonda *Revue des Produits Chimiques* (1962 r.) (str. 313—316) znany jest sposób otrzymywania dwualkilofosforinu z trójhalegenku fosforu i alkoholi prowadzony w obecności amin. Natomiast z francuskiego opisu patentowego nr 1104616 wiadomo jest, że związki te można otrzymać z estrowych halegenków kwasu fosforowego w obecności inertnego rozpuszczalnika i aminy trzeciorzędowej. Z powodu skomplikowanego procesu otrzymywania estrowych halegenków kwasu fosforowego metoda ta nie nadaje się do przemysłowego wytwarzania tych związków.

Prostszą metodą dającą możliwości prowadzenia procesu w skali przemysłowej jest metoda wykorzystująca reakcję alkilochlorków lub bromków z ponad 95% kwasem fosforowym w obecności amin, (znana z opisu patentowego RFN nr 1277234). Proces prowadzony jest przy użyciu rozpuszczalników, które po zakończeniu reakcji usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ponadto w tej metodzie przeprowadza się dodatkowo rozkład powstałych aminohydrohalegenków w celu odzyskania wprowadzonych amin.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu obok siebie soli amonowych połączeń fosforoorganicznych oraz mieszaniny zawierającej w swym składzie ester alkilowy kwasu hydroksymetylofosfonowego w taki sposób, że uzyskany produkt nadaje tkaninom właściwości ognioodporne.

W sposobie według wynalazku wychodzi się z alkoholi alifatycznych i tróchlorku fosforu prowadząc proces bezkatalitycznie i bez udziału rozpuszczalników, po czym po zobojętnieniu amoniakiem bez oczyszczania i destylowania fosforinu dwualkilowego, na mieszaninę pozbawioną soli amonowych połączeń fosforoorganicznych działa się paraformaldehydem.

W procesie syntezuje się jednocześnie dwa związki, które mogą być podstawowymi składnikami kompozycji apreterskich nadających tkaninom właściwości ognioodporne.

Reakcję tróchlorku z alkoholem metylowym, etylowym propylowym lub mieszaniną tych alkoholi prowadzi się bez rozpuszczalnika przez powolne wdozowywanie tróchlorku fosforu do danego alkoholu lub mieszaniny alkoholi w temperaturze w zakresie -20 do 30°C . Następnie ze środowiska reakcji usuwa się częściowo powstały chlorowódor przedmuchując mieszaninę powietrzem intensywnie mieszając, do obniżenia się liczby kwasowej do wartości poniżej 500, korzystnie w granicach 380—420.

Temperatura tego stopnia procesu uzależniona jest od szybkości usuwania chlorowodoru z układu, oraz wydzielania się ubocznych chlorków alkilów. Następnie mieszaninę alkalinizuje się stosując do tego celu gazowy amoniak, który wprowadza się do środowiska w temperaturze -20 do $+30^{\circ}\text{C}$ aż do uzyskania pH w granicy 6—10, korzystnie 8. Z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się, na przykład przez filtrację lub wirowanie, wytrącony osad

soli amonowych, będący mieszaniną soli amonowych połączeń fosforoorganicznych i chlorku amonu. Wchodzący w niewielkiej ilości w skład osadu chlorku amonu nie przeszkadza, a nawet stanowi korzystny czynnik działający katalitycznie w kąpieli apreterskiej. Powstały po oddzieleniu osadu soli amonowych roztwór będący mieszaniną zawierającą fosforin dwualkilowy traktuje się paraformaldehydem i reakcję prowadzi się tak długo w temperaturze 80°C aż zawartość wolnego formaldehydu wyniesie od 0,3—2,0% wagowych. Otrzymana mieszanina zawierająca ester alkilowy kwasu hydroksymetylofosfonowego jest stabilną cieczą. Obydwa produkty reakcji: sole amonowe i mieszanina zawierająca ester zmieszane w proporcji takiej jaką uzyskuje się w sposobie według wynalazku, to jest na 1 część wagową soli amonowych 1—1,9 części wagowych mieszaniny zawierającej estry, stanowią czynny składnik środka apreterskiego, nadającego tkaninom własności ognioodporne. W skład środka apreterskiego wchodzi ponadto składniki wiążące środek z włóknem tkaniny, katalizatory oraz ewentualnie inne dodatki.

Korzyści techniczno-ekonomiczne metody według wynalazku polegają na prowadzeniu procesu syntezy bez rozpuszczalnika bez katalizatora i bezpośrednim wykorzystaniu osadu soli amonowych związków fosforoorganicznych bez ich oczyszczania. W wyniku traktowania paraformaldehydem roztworu zawierającego fosforin dwualkilowy i inne związki zawarte w mieszaninie przetwarzają się w stabilne związki nadające się również do zastosowania w roli środka nadającego tkaninom właściwości ognioodporne. W porównaniu z innymi znanymi metodami, sposób według wynalazku jest prosty, nadaje się do przemysłowego stosowania, ponieważ nie wymaga stosowania absolutnie czystych surowców, nie stosuje się w nim procesów oczyszczania, destylacji. Największą jego zaletą jest to, że proces nie ma produktów ubocznych. Powstające dwa produkty mieszanina soli amonowych i mieszanina zawierająca ester dwualkilowy kwasu hydroksymetylofosfonowego znajdują zastosowanie do tego samego celu i w takich proporcjach, w jakich powstają w procesie ich wytwarzania.

Przykład I. Na 3 mole alkoholu propylowego działa się w temperaturze 20°C 1 molem tróchlorku fosforu. Produkt reakcji przedmuchuje się powietrzem do liczby kwasowej 380 a następnie na mieszaninę działa się gazowym amoniakiem do pH-8. Osad odwirowuje się i przeznacza bezpośrednio w formie mieszaniny soli amonowych bez oczyszczania jako komponent dla kąpieli apreterskiej. Natomiast przesącz poddaje się reakcji z paraformaldehydem, działając na roztwór w temperaturze 80°C paraformaldehydem, aż do stwierdzenia w środowisku reakcji zawartości wolnego formaldehydu poniżej 0,5% wagowych. Tak otrzymana mieszanina zawiera w swym składzie ester dwupropylowy kwasu hydroksymetylofosfonowego, jest ona bezbarwną, przezroczystą cieczą stabilną w czasie. Trwałość związku określona metodą chromatografii cienkowarstwowej, w odstępach miesięcznych, po czasie 6 miesięcy nie wykazuje zmian.

Tak otrzymaną mieszaninę, zawierającą w swoim składzie ester, stosuje się obok wytworzonych soli amonowych jako składnik kąpieli apreterskich, nadających tkaninom właściwości ognioodporne.

Przykład II. Reakcję przeprowadza się tak samo jak w przykładzie I stosując 3 mole alkoholu metylowego do którego wkrapla się 1 mol tróchlorku fosforu utrzymując temperaturę -20°C . Po wkropleniu tróchlorku fosforu mieszaninę poreakcyjną przedmuchiwa się azotem do uzyskania $L_k = 400$ i neutralizuje gazowym amoniakiem do uzyskania w mieszaninie poreakcyjnej $\text{pH} = 6$. Wytrącony osad soli amonowych odwirowuje się a do filtratu będącego mieszaniną zawierającą fosforyn dwumetylowy dozuje się paraformaldehyd, po wdozowaniu 1 mola paraformaldehydu stwierdzono obecność wolnego formaldehydu w mieszaninie i dozowanie przerwano; uzyskano 40 g ciekłego stabilnego w czasie 6 miesięcy produktu zawierającego ester metylowy kwasu hydroksymetylofosfowego. Obydwa produkty reakcji połączono i użyto w kompozycji z żywicą melaminową i katalizatorami do apretury ognioodpornej tkaniny drelchowej — w teście na palność uzyskano niewielkie zwęglenie tkaniny.

Przykład III. Do 3 moli alkoholu etylowego utrzymując temperaturę $+30^{\circ}\text{C}$ wkrapla się 1 mol tróchlorku fosforu. Po wkropleniu tróchlorku fosforu mieszaninę poreakcyjną przedmuchiwa się powietrzem do uzyskania $L_k = 420$ i działa gazowym amoniakiem do $\text{pH} = 10$. Wytrącony osad soli amonowych związków fosforoorganicznych i chloru amonu odwirowuje się, a na filtrat działa się paraformaldehydem. Po stwierdzeniu wolnego formaldehydu w mieszaninie poreakcyjnej dozowanie paraformaldehydu przerwano. Uzyskano klarowny, stabilny w czasie 6 miesięcy produkt.

Obydwa produkty reakcji połączono i użyto w kompozycji z żywicą melaminową i katalizatorami do apretury ognioodpornej tkaniny drelchowej. Uzyskano tylko lekkie jej usztywnienie a w teście na palność niewielkie zwęglenie.

Przykład IV. Reakcję przeprowadza się zgodnie z przykładem I stosując mieszaninę zawierającą 1,5 mola alkoholu metylowego i 1,5 mola alkoholu etylowego, wkroplono 1 mol tróchlorku fosforu utrzymując temperaturę w granicach $0-10^{\circ}\text{C}$. Po wkropleniu tróchlorku fosforu mieszaninę poreakcyjną przedmuchiwa się azotem do uzyskania $L_k = 400$ i neutralizuje gazowym amoniakiem do uzyskania w mieszaninie poreakcyjnej $\text{pH} = 7$. Wytrącony osad soli amonowych odwirowuje się a do filtratu dozuje się paraformaldehyd, po wdozowaniu 1 mola paraformaldehydu mieszanina reakcyjna zupełnie wyklarowniała, stwierdzono w niej 0,3% wolnego formaldehydu. Uzyskana mieszanina estrów była ciekłą klarowną cieczą o właściwościach nie zmieniających się w czasie 6 miesięcy.

Produkty reakcji zastosowane w kompozycji apreterskiej wykazują własności analogiczne jak produkty z innych przykładów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków fosforoorganicznych nadających tkaninom własności ognioodporne, przez reakcję halogenków fosforu z alkoholami, przedmuchiwanie mieszaniny poreakcyjnej suchym gazem, neutralizację amoniakiem i reakcję z paraformaldehydem, znamienny tym, że na tróchlorok fosforu działa się w temperaturze -20 do $+30^{\circ}\text{C}$ alkoholem metylowym, etylowym, propylowym względnie ich mieszaniną, po czym ze środowiska reakcji usuwa się chlorowódór do osiągnięcia liczby kwasowej poniżej 500, korzystnie 380—420, przez przedmuchiwanie mieszaniny powietrzem, a następnie wprowadza się gazowy amoniak do uzyskania pH 6 do 10, korzystnie 8, po czym z mieszaniny oddziela się osad soli amonowych połączeń fosforoorganicznych, zaś roztwór zawierający fosforyn dwualkilowy traktuje się paraformaldehydem działając nim na roztwór w temperaturze 80°C aż do stwierdzenia w mieszaninie poreakcyjnej wolnego formaldehydu w ilości od 0,3—2% wagowych.